

524,133

(12) NACH DEM VERT... ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENAR... AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/018391 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 5/333,  
B01J 8/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009057

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. August 2003 (14.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 37 514.3 16. August 2002 (16.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-  
Bosch-Strasse, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHINDLER,  
Götz-Peter [DE/DE]; Schauenburgweg 9, 68219  
Mannheim (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Staren-  
weg 6, 67317 Altleiningen (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,  
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ISOTHERMAL METHOD FOR DEHYDROGENATING ALKANES

(54) Bezeichnung: ISOTHERMES VERFAHREN ZUR DEHYDRIERUNG VON ALKANEN

(57) Abstract: The invention relates to an isothermal method for dehydrogenating alkanes to form corresponding alkenes on a catalyst bed containing a dehydrogenating catalyst. Said method is characterised in that the catalyst bed contains a catalytically inactive, inert diluting material. Preferably, said catalytically inactive, inert diluting material is selected from the group consisting of the oxides of the main groups II, III and IV, and the subgroups III, IV and V, the mixtures thereof and nitrides and carbides of elements of the main groups III and IV, and preferably has a BET surface of  $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ . The presence of the catalytically inactive diluting material in the catalyst bed enables the volume/time yield relating to the alkenes formed to be limited to preferably  $7,0 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{bed}} \times \text{h})$ .

(57) Zusammenfassung: Isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen zu den entsprechenden Alkenen an einer Katalysatorschüttung enthaltend einen dehydrieraktiven Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschüttung katalytisch inaktives, inertes Verdünnungsmaterial enthält. Vorzugsweise ist das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Oxiden der II., III. und IV. und V. Nebengruppe, deren Gemischen sowie aus Nitriden und Carbiden von Elementen der III. und IV. Hauptgruppe, und weist vorzugsweise eine BET-Oberfläche von  $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Durch die Gegenwart des katalytisch inaktiven Verdünnungsmaterials in der Katalysatorschüttung wird die Raum/Zeit-Ausbeute, bezogen auf gebildetes Alken, auf bevorzugt  $7,0 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  begrenzt.

WO 2004/018391 A1

5

---

## **Isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen**

---

Die Erfindung betrifft ein isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen zu Alkenen, insbesondere ein isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Propan zu Propen.

Die Dehydrierung von Propan zu Propen ist mit einer Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  von 135 kJ/mol stark endotherm. Propan und Propen weisen nur eine verhältnismäßig geringe Wärmekapazität von 160 J/(mol x K) bzw. 135 J/(mol x K) bei 600 °C auf. Dies führt bei der Propandehydrierung innerhalb des Dehydrierreaktors zur Ausbildung großer Temperaturgradienten, wodurch die Reaktion stark wärmetransportlimitiert ist.

Adiabate Verfahren wie das UOP-Oleflex-Verfahren vermeiden eine Wärmetransportlimitierung der Dehydrierreaktion, das heißt eine Limitierung des Wärmetransportes von den Reaktorwänden in das Reaktorinnere dadurch, dass die benötigte Reaktionswärme in Form der in dem überhitzten Eintrittsgas gespeicherten Wärme zur Verfügung gestellt wird. Dabei werden typischerweise bis zu 4 Reaktoren hintereinander geschaltet. Das Eintrittsgas wird dabei vor jedem Reaktor bis zu 300 K überhitzt. Durch die Verwendung mehrerer Reaktoren lassen sich zu große Unterschiede der Temperaturen des Reaktionsgasgemischs zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang vermeiden. Durch die Überhitzung des Eintrittsgasgemischs werden einerseits Koks vorläufer gebildet, welche eine Verkokung des Katalysators verursachen, andererseits wird die Selektivität der Propandehydrierung durch Crackprozesse (Bildung von Methan und Ethen) gesenkt.

30

Die starke Überhitzung der Eintrittsgase wird in den isothermen Verfahren von Linde und Krupp/Uhde (STAR-Prozeß) durch Verwendung von direkt befeuerten Reaktorrohren vermieden. Dabei wird das Eduktgasgemisch lediglich auf die Reaktionstemperatur erhitzt und die für die endotherme Reaktion benötigte Energie über die gesamte Reaktorlänge über die Reaktorwand dem System zugeführt, wobei sowohl in axialer als auch in radialer Richtung ein isothermes Temperaturprofil angestrebt wird. Um die Bildung von Koks vorläufern bei der Vorerhitzung des Eintrittsgasgemischs zu vermeiden, kann das

35

Eintrittsgasgemisch auch mit einer niedrigeren Temperatur als der für die Reaktion erforderlichen Temperatur dem Reaktor zugeführt werden, und über die Reaktorwand nicht nur die für die endotherme Reaktion benötigte Wärmemenge, sondern auch die zum Aufheizen des Reaktionsgasgemischs auf die Reaktionstemperatur erforderliche  
5 zusätzliche Wärmemenge in das Reaktionsgas eingebracht werden.

Tatsächlich wird aber bei der im technischen Maßstab durchgeführten isothermen Propandehydrierung ein von dem idealen Temperaturprofil mehr oder weniger stark abweichendes Temperaturprofil erhalten. Insbesondere im Eingangsbereich des  
10 Katalysatorbetts, also dort, wo das System noch weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist und große gradielle Umsätze erzielt werden, stellen sich sowohl in axialer als auch in radialer Richtung starke Temperaturgradienten ein. Dabei stellen sich die niedrigsten Temperaturen dort ein, wo die größten Umsätze pro Volumeneinheit erzielt werden.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Propan zu Propen bereitzustellen. Aufgabe der Erfindung ist es insbesondere, ein solches Verfahren bereitzustellen, bei dem die Wärmetransportlimitierung in der Katalysatorschüttung vermindert und die Ausbildung starker Temperaturgradienten in der  
20 Katalysatorschüttung vermieden wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen zu den entsprechenden Alkenen an einer Katalysatorschüttung enthaltend einen dehydrieraktiven Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die  
25 Katalysatorschüttung inertes, katalytisch inaktives Verdünnungsmaterial enthält.

Unter einem isothermen Verfahren - im Gegensatz zu einem adiabatischen Verfahren - wird nachfolgend ein Verfahren verstanden, bei dem dem reagierenden Gasgemisch von außen Wärme zugeführt wird, indem der Reaktor von außen beheizt wird.

30 Vorzugsweise wird die Katalysatorschüttung an den Stellen mit katalytisch inaktivem Inertmaterial verdünnt, an denen sich ohne eine solche Verdünnung große axiale und/oder radiale Temperaturgradienten einstellen würden. Dies ist insbesondere an den Stellen der Katalysatorschüttung der Fall, wo hohe gradielle Umsätze erzielt werden, also  
35 insbesondere im Eingangsbereich des Dehydrierreaktors.

Als katalytisch inaktive inerte Materialien geeignet sind beispielsweise die Oxide der II., III. und IV. Hauptgruppe, der III., IV. und V. Nebengruppe sowie Gemische aus zwei oder mehreren dieser Oxide, sowie Nitride und Carbide von Elementen der III. und IV. Hauptgruppe. Beispiele sind Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Steatit, Titandioxid, Zirkondioxid, Nioboxid, Thoriumoxid, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid, Magnesiumsilikate, Aluminiumsilikate, Ton, Kaolin und Bims. Vorzugsweise weisen die katalytisch inaktiven inertesten Verdünnungsmaterialien eine niedrige BET-Oberfläche auf. Diese beträgt im allgemeinen  $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise  $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt  $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Eine niedrige BET-Oberfläche läßt sich durch Glühen der genannten Oxide bzw. keramischen Materialien bei hohen Temperaturen von beispielsweise  $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten.

Das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial weist vorzugsweise einen Wärmeleitkoeffizienten bei 293 K von  $> 0,04 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$ , bevorzugt  $> 0,4 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$  und besonders bevorzugt  $> 2 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$  auf. Die radiale Wärmeleitfähigkeit der mit katalytisch inaktivem Inertmaterial verdünnten Katalysatorschüttung beträgt vorzugsweise  $> 2 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$ , besonders bevorzugt  $> 6 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$ , insbesondere  $> 10 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$ .

Das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial kann in Form von Splitt oder in Form von Formkörpern eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Geometrie und Abmessung des katalytisch inaktiven Verdünnungsmaterials so gewählt, daß sich Verdünnungsmaterial und dehydrieraktiver Katalysator gut vermischen. Dies ist im allgemeinen dann gegeben, wenn Katalysatorteilchen und die Teilchen aus katalytisch inaktivem Verdünnungsmaterial in etwa den gleichen Teilchendurchmesser aufweisen.

Die Geometrie der Teilchen aus katalytisch inaktivem Verdünnungsmaterial kann so gewählt werden, dass der sich ergebende Druckverlust über die Gesamtlänge der Schüttung kleiner ist als der Druckverlust, der sich über eine unverdünnte Schüttung, die die gleiche Menge des dehydrieraktiven Katalysators enthält, einstellen würde. Dazu können beispielsweise Ringe oder Hohlstränge aus katalytisch inaktivem Verdünnungsmaterial eingesetzt werden. Diese bewirken ferner eine noch bessere Gleichverteilung der Temperatur (Isothermie), da sie dem sie durchströmenden Gas eine Richtung aufzwingen, die von der axialen Hauptrichtung der Reaktorrohre abweicht. Die dadurch bedingte verbesserte konvektive Durchmischung erhöht den Wärmetransport in dem Reaktionsgasgemisch. Dabei sinkt der Druckverlust und steigt die radiale Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Größe der Ringe bzw. Hohlstränge an. Allerdings ist die Verwendung zu großer Formkörper durch die dann schlechte Vermischung mit den

(kleineren) Katalysatorteilchen weniger bevorzugt. Kleine Katalysatorteilchen sind gegenüber großen Katalysatorteilchen wegen der sonst auftretenden Stofftransportlimitierung bevorzugt.

- 5 Beispiele für geeignete Formkörpergeometrien sind Tabletten bzw. Stränge mit einem Durchmesser von im Mittel 2 bis 8 mm und einer Höhe von im Mittel 2 bis 16 mm. Bevorzugt beträgt dabei die Höhe das 0,5 bis 4-fache des Durchmessers, besonders bevorzugt das 1 bis 2-fache.
- 10 Geeignet sind weiterhin Ringe bzw. Hohlstränge mit einem Außendurchmesser von im Mittel 6 bis 20 mm und einer Höhe von im Mittel 6 bis 20 mm. Bevorzugt beträgt dabei die Höhe das 0,5 bis 4-fache des Durchmessers, besonders bevorzugt das ca. 1- bis 2-fache des Durchmessers. Die Wandstärke beträgt üblicherweise das 0,1 bis 0,25-fache des Durchmessers. Wie ausgeführt weisen die Ringe und Hohlstränge zusätzlich den Vorteil
- 15 der besseren konvektiven Durchmischung des Reaktionsgasgemischs und insbesondere des geringeren Druckverlustes auf. Der Druckverlust der verdünnten Schüttung kann trotz erhöhten Volumens und damit erhöhter Reaktorlänge sogar geringer sein als derjenige einer unverdünnten Schüttung.
- 20 Weiterhin geeignet ist eine kugelförmige Formkörpergeometrie. Formkörperkugeln weisen vorzugsweise einen Durchmesser von im Mittel 1 bis 5 mm auf.
- Insbesondere weisen Katalysatorformkörper und Inertmaterialformkörper ähnliche oder sogar die gleiche Geometrie und Abmessungen auf.
- 25 Vorzugsweise beträgt der Leerraumanteil der mit dem katalytisch inaktiven Verdünnungsmaterial verdünnten Katalysatorschüttung mindestens 30%, bevorzugt 30 bis 70%, besonders bevorzugt 40 bis 70%.
- 30 Der hydrieraktive Katalysator und katalytisch inaktives inertes Verdünnungsmaterial liegen im allgemeinen im Verhältnis Katalysator : Inertmaterial von 0,01 l : 1 l bis 10 l : 1 l, bevorzugt von 0,1 l : 1 l bis 2 l : 1 l, jeweils bezogen auf das Schüttvolumen von Katalysator bzw. Inertmaterial, vor.
- 35 Eine geeignete Reaktorform für die Durchführung der erfindungsgemäßen Alkan-Dehydrierung ist der Festbettrohr- oder Rohrbündelreaktor. Bei diesen befindet sich der

Katalysator (Dehydrierungskatalysator und, bei Arbeiten mit Sauerstoff als Co-Feed, gegebenenfalls spezieller Oxidationskatalysator) als Festbett in einem Reaktionsrohr oder in einem Bündel von Reaktionsrohren. Die Reaktionsrohre werden üblicherweise dadurch indirekt beheizt, dass in dem die Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, z.B. ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt wird. Günstig ist es dabei, diese indirekte Form der Aufheizung lediglich auf den ersten ca. 20 bis 30% der Länge der Festbettschüttung anzuwenden und die verbleibende Schüttungslänge durch die im Rahmen der indirekten Aufheizung freigesetzte Strahlungswärme auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuheizen. Übliche Reaktionsrohr-Innendurchmesser betragen etwa 10 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfasst ca. 300 bis 1000 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich üblicherweise im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 700°C. Der Arbeitsdruck liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 12 bar, der Druck am Reaktorausgang häufig zwischen 1 und 2 bar bei Verwendung einer geringen Wasserdampfverdünnung (entsprechend dem BASF-Linde-Verfahren), aber auch zwischen 3 und 8 bar bei Verwendung einer hohen Wasserdampfverdünnung (entsprechend dem sogenannten „steam active reforming process“ (STAR-Prozess) von Phillips Petroleum Co., siehe US 4,902,849, US 4,996,387 und US 5,389,342). Typische Katalysatorbelastungen (GHSV) mit Propan liegen bei 500 bis 2000 h<sup>-1</sup>, bezogen auf umzusetzendes Alkan.

Die Verdünnung der Katalysatorschüttung mit katalytisch inaktivem Inertmaterial führt zu einer Erhöhung des Volumens der verdünnten Katalysatorschüttung gegenüber einer unverdünnten Katalysatorschüttung. Das dadurch notwendige größere Reaktorvolumen wird vorzugsweise durch eine Verlängerung der einzelnen Reaktorrohre bereitgestellt. Eine Vergrößerung des Rohrdurchmessers der Reaktorrohre ist weniger bevorzugt, da dadurch das Oberfläche : Volumen-Verhältnis des Reaktors verkleinert wird, was einem guten Wärmetransport entgegenwirkt. Eine Vergrößerung der Zahl der Reaktorrohre bei konstanter Länge der einzelnen Rohre ist ebenfalls weniger bevorzugt, da zusätzlich aufwendige Verschweißungen und Anschlüsse, die hohe Kosten verursachen, erforderlich sind. Die Verlängerung der Reaktorrohre bei konstantem Rohrdurchmesser zieht lediglich erhöhte Materialkosten nach sich und ist daher bevorzugt. Gegebenenfalls können die geschilderten Maßnahmen zur Erhöhung des Reaktorvolumens kombiniert werden, um in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht ein Optimum zu erreichen.

Vorzugsweise ist die Wärmeübergangszahl der Reaktorrohre  $> 4 \text{ W/m}^2\text{K}$ , besonders bevorzugt  $> 10 \text{ W/m}^2\text{K}$ , insbesondere  $> 20 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Beispiele für geeignete Materialien, die eine derartige Wärmeübergangszahl aufweisen, sind Stahl oder Edelstahl.

- 5 Der dehydrieraktive Katalysator wird beispielsweise in den Abschnitten des Reaktors mit katalytisch inaktivem Inertmaterial verdünnt, in denen ohne eine Verdünnung die Raum/Zeit-Ausbeute, bezogen auf gebildetes Alken,  $> 7,0 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  ist. Durch die Verdünnung kann die Raum/Zeit-Ausbeute auf den genannten Wert als Obergrenze begrenzt werden. Vorzugsweise beträgt diese Obergrenze  $4,0 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$ , besonders  
10 bevorzugt  $2,5 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  und speziell  $1,5 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$ . Durch die dadurch bedingten geringeren gradiellen Umsätze wird die Ausbildung von starken radialen und/oder axialen Wärmegradienten vermieden. Der Katalysator kann schon in den Abschnitten des Reaktors verdünnt werden, in denen der Umsatz ohne Verdünnung  $> 0,3 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  betragen würde, bevorzugt wird er in den Abschnitten verdünnt, in  
15 denen der Umsatz ohne Verdünnung  $> 0,5 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$ , besonders bevorzugt  $> 1,0 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  und speziell  $> 1,5 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  betragen würde.

Der dehydrieraktive Katalysator kann auch als Schale auf einem Formkörper aus katalytisch inaktivem Verdünnungsmaterial aufgebracht sein. Bevorzugte Formkörper sind  
20 Ringe oder Hohlstränge, welche einen geringen Druckverlust in der Katalysatorschüttung bewirken.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Katalysatorschüttung in den Abschnitten des Reaktors mit katalytisch inaktivem  
25 Inertmaterial verdünnt, in denen sich bei der Regenerierung des Katalysators durch Abbrennen von darauf abgeschiedenem Koks in einem sauerstoffhaltigen Gas in einer nicht verdünnten Katalysatorschüttung aus dehydrieraktivem Katalysator eine Innentemperatur von  $> 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $> 700 \text{ }^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt  $> 750 \text{ }^\circ\text{C}$  einstellen würde.

30 Ein Teil der für die Dehydrierung erforderlichen Wärme kann in der Katalysatorschüttung selbst durch Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Koks mit zugemischtem Sauerstoff erzeugt werden. Die Verbrennung erfolgt katalytisch. Der eingesetzte Dehydrierungskatalysator katalysiert im allgemeinen auch die Verbrennung der  
35 Kohlenwasserstoffe und von Wasserstoff mit Sauerstoff, so dass grundsätzlich kein von diesem verschiedener spezieller Oxidationskatalysator erforderlich ist. In einer

Ausführungsform wird in Gegenwart eines oder mehrerer Oxidationskatalysatoren gearbeitet, die selektiv die Verbrennung von Wasserstoff zu Sauerstoff in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen katalysieren. Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff zu CO und CO<sub>2</sub> läuft dadurch nur in untergeordnetem Maße ab, was sich  
5 deutlich positiv auf die erzielten Selektivitäten für die Bildung der Alkene auswirkt. Vorzugsweise liegen der Dehydrierungskatalysator und der Oxidationskatalysator in verschiedenen Reaktionszonen vor.

Bevorzugt ist der Katalysator, der selektiv die Oxidation von Wasserstoff in Gegenwart  
10 von Kohlenwasserstoffen katalysiert, an den Stellen angeordnet, an denen höhere Sauerstoffpartialdrucke herrschen als an anderen Stellen des Reaktors, insbesondere in der Nähe der Einspeisungsstelle für das sauerstoffhaltige Gas. Die Einspeisung von sauerstoffhaltigem Gas und/oder Wasserstoff kann an einer oder mehreren Stelle des Reaktors erfolgen.

Ein bevorzugter Katalysator, der selektiv die Verbrennung von Wasserstoff katalysiert, enthält Oxide oder Phosphate, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Oxiden oder Phosphaten von Germanium, Zinn, Blei, Arsen, Antimon oder Bismut. Ein weiterer  
15 bevorzugter Katalysator, der die Verbrennung von Wasserstoff katalysiert, enthält ein Edelmetall der VIII. oder I. Nebengruppe.  
20

Die eingesetzten Dehydrierungskatalysatoren weisen im allgemeinen einen Träger und eine Aktivmasse auf. Der Träger besteht dabei aus einem wärmebeständigen Oxid oder Mischoxid. Bevorzugt enthalten die Dehydrierungskatalysatoren ein Metalloxid, das  
25 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zirkondioxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Lanthanoxid, Ceroxid und deren Gemischen, als Träger. Bevorzugte Träger sind Zirkondioxid und/oder Siliziumdioxid, besonders bevorzugt sind Gemische aus Zirkondioxid und Siliziumdioxid.

Die Aktivmasse der Dehydrierungskatalysatoren enthalten im allgemeinen ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe, bevorzugt Platin und/oder Palladium, besonders bevorzugt Platin. Darüber hinaus können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere  
30 Elemente der I. und/oder II. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt Kalium und/oder Cäsium. Weiterhin können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere Elemente der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden enthalten, bevorzugt Lanthan  
35 und/oder Cer. Schließlich können die Dehydrierungskatalysatoren ein oder mehrere



Elemente der III. und/oder IV. Hauptgruppe aufweisen, bevorzugt ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe bestehend aus Bor, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn und Blei, besonders bevorzugt Zinn.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Dehydrierungskatalysator mindestens ein Element der VIII. Nebengruppe, mindestens ein Element der I. und/oder II. Hauptgruppe, mindestens ein Element der III. und/oder IV. Hauptgruppe und mindestens ein Element der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden.

10 Die Alkan-Dehydrierung wird üblicherweise in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt. Der zugesetzte Wasserdampf dient als Wärmeträger und unterstützt die Vergasung von organischen Ablagerungen auf den Katalysatoren, wodurch der Verkokung der Katalysatoren entgegengewirkt und die Standzeit des Katalysators erhöht wird. Dabei werden die organischen Ablagerungen in Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgewandelt.

15 Der Dehydrierungskatalysator kann in an sich bekannter Weise regeneriert werden. So kann dem Reaktionsgasgemisch Wasserdampf zugesetzt werden oder von Zeit zu Zeit ein Sauerstoff enthaltendes Gas bei erhöhter Temperatur über die Katalysatorschüttung geleitet werden und der abgeschiedene Kohlenstoff abgebrannt werden.

20 Geeignete Alkane, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, weisen 2 bis 14 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atome auf. Beispiele sind Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, Pentan und Hexan. Bevorzugt sind Ethan, Propan und Butane. Besonders bevorzugt sind Propan und Butan, speziell bevorzugt ist Propan.

25 Das in der Alkan-Dehydrierung eingesetzte Alkan muss nicht chemisch rein sein. Beispielsweise kann das eingesetzte Propan bis zu 50 Vol.-% weitere Gase wie Ethan, Methan, Ethylen, Butane, Butene, Propin, Acetylen, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> und Pentane enthalten. Das eingesetzte Butan kann eine Mischung aus n-Butan und Isobutan sein und kann  
30 beispielsweise bis zu 50 Vol.-% Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Propin, Acetylen, C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe sowie H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> enthalten. Das eingesetzte Rohpropan/Rohbutan enthält im allgemeinen wenigstens 60 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 70 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, insbesondere wenigstens 90 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 Vol.-% Propan bzw.  
35 Butan.

Bei der Alkan-Dehydrierung wird ein Gasgemisch erhalten, das neben Alken und nicht umgesetztem Alkan Nebenbestandteile enthält. Übliche Nebenbestandteile sind Wasserstoff, Wasser, Stickstoff, CO, CO<sub>2</sub>, sowie Crackprodukte des eingesetzten Alkans. Die Zusammensetzung des die Dehydrierstufe verlassenden Gasgemischs kann stark variieren. So wird bei Durchführung der Dehydrierung unter Einspeisung von Sauerstoff und zusätzlichem Wasserstoff das Produktgasgemisch einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasser und Kohlenstoffoxiden aufweisen. Bei Fahrweisen ohne Einspeisung von Sauerstoff wird das Produktgasgemisch der Dehydrierung einen vergleichsweise hohen Gehalt an Wasserstoff aufweisen. Beispielsweise enthält im Falle der Dehydrierung von Propan das den Dehydrierreaktor verlassende Produktgasgemisch wenigstens die Bestandteile Propan, Propen und molekularen Wasserstoff. Darüber hinaus wird es in der Regel aber auch noch N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Methan, Ethan, Ethylen, CO und CO<sub>2</sub> enthalten. Üblicherweise wird es unter einem Druck von 0,3 bis 10 bar stehen und häufig eine Temperatur von 400 bis 700°C, in günstigen Fällen von 450 bis 600°C, aufweisen.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiel 1

#### Katalysatorpräparation

5000 g eines gesplitteten ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Mischoxides der Fa. Norton (Siebfraktion 1,6 - 2 mm) wurden mit einer Lösung von 59,96 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 39,43 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O in 2000 ml Ethanol entsprechend der Lösungsmittelaufnahme getränkt. Die Zusammensetzung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur rotiert, anschließend 15 Stunden bei 100 °C getrocknet und 3 Stunden bei 560 °C calciniert.

Danach wurde der Katalysator mit einer Lösung von 38,55 g CsNO<sub>3</sub>, 67,97 g KNO<sub>3</sub> und 491,65 g La(NO<sub>3</sub>), die mit Wasser auf 2000 ml Gesamtlösung ergänzt wurden, entsprechend der Wasseraufnahme getränkt. Der Katalysator wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur rotiert, anschließend 15 Stunden bei 100 °C getrocknet und 3 Stunden bei 560 °C calciniert.

Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 84 m<sup>2</sup>/g.

## Beispiel 2

5

### Dehydrierung von Propan zu Propen

10

15

125 ml entsprechend 140,57 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurden mit 1375 ml Steatitkugeln (Durchmesser 1,5 bis 2,5 mm) innig vermengt und in einen Rohrreaktor mit 40 mm Innendurchmesser und 180 cm Länge eingebaut. Die 114,5 cm lange Katalysatorschicht wurde so gelegt, daß sich der Katalysator in dem isothermen Bereich des elektrisch beheizten Reaktorrohres befand. Das Restvolumen des Reaktorrohres wurde mit Steatitkugeln (Durchmesser 4 bis 5 mm) befüllt. Der Reaktor wurde bei einem Stickstoffstrom von 250 NI/h und einem Reaktorausgangsdruck von 1,5 bar auf 500 °C (Reaktorwandtemperatur) aufgeheizt.

20

Der Katalysator wurde nacheinander für je 30 Minuten bei 500 °C zunächst mit verdünntem Wasserstoff (50 NI/h H<sub>2</sub> + 200 NI/N<sub>2</sub>), dann mit unverdünntem Wasserstoff (250 NI/h H<sub>2</sub>), dann mit Spülstickstoff (1000 NI/h N<sub>2</sub>), dann mit Magerluft (50 NI/h Luft + 200 NI/h N<sub>2</sub>), dann mit unverdünnter Luft (250 NI/h Luft), dann mit Spülstickstoff (1000 NI/h N<sub>2</sub>), dann mit verdünntem Wasserstoff (50 NI/h H<sub>2</sub> + 200 NI/N<sub>2</sub>) und anschließend mit unverdünntem Wasserstoff (250 NI/h H<sub>2</sub>) beschickt.

25

Anschließend wurde der Katalysator bei 612 °C (Reaktorwandtemperatur) mit 250 NI/h Propan (99,5%ig) und mit 250 g/h Wasserdampf beaufschlagt. Der Reaktorausgangsdruck betrug 1,5 bar. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch erfaßt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurden 47 % des eingesetzten Propans mit einer Selektivität zu Propen von 97 % umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden lag der Umsatz bei 42 % und die Selektivität bei 97 %.

30

### Vergleichsbeispiel

35

125 ml entsprechend 140,57 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators wurden in einen Rohrreaktor mit 40 mm Innendurchmesser und 180 cm Länge unverdünnt eingebaut. Die 9,5 cm lange Katalysatorschicht wurde so gelegt, dass sich der Katalysator in dem

isothermen Bereich des elektrisch beheizten Reaktorrohres befand. Das Restvolumen des Reaktorrohres wurde mit Steatitkugeln (Durchmesser 4 - 5 mm) befüllt. Der Reaktor wurde bei einem Stickstoffstrom von 250 NI/h und einem Reaktorausgangsdruck von 1,5 bar auf 500 °C (Reaktorwandtemperatur) aufgeheizt.

5

Der Katalysator wurde wie in Beispiel 2 beschrieben mit Wasserstoff und Luft aktiviert.

Anschließend wurde der Katalysator bei 612 °C (Reaktorwandtemperatur) mit 250 NI/h Propan (99,5%ig) und mit 250 g/h Wasserdampf beaufschlagt. Der Reaktorausgangsdruck betrug 1,5 bar. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch erfasst. Nach zwei  
10 Stunden Reaktionszeit wurden 25 % des eingesetzten Propans mit einer Selektivität zu Propen von 96 % umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden lag der Umsatz bei 24 % und die Selektivität bei 97 %.

15

### Patentansprüche

- 5 1. Isothermes Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen zu den entsprechenden Alkenen an einer Katalysatorschüttung enthaltend einen dehydrieraktiven Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschüttung katalytisch inaktives, inertes Verdünnungsmaterial enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Oxiden der II., III. und IV. Hauptgruppe, der III., IV. und V. Nebengruppe und deren Gemischen, sowie aus Nitriden und Carbiden von Elementen der III. und IV. Hauptgruppe.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Steatit, Titandioxid, Zirkondioxid, Nioboxid, Thoriumoxid, Aluminiumnitrid, Siliciumcarbid, 20 Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, Ton, Kaolin, Bims und deren Gemischen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial eine BET-Oberfläche von  $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial einen Wärmeleitkoeffizienten von  $> 0,04 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$  aufweist.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Gegenwart des katalytisch inaktiven Verdünnungsmaterials in der Katalysatorschüttung die Raum/Zeit-Ausbeute, bezogen auf gebildetes Alken, auf  $7,0 \text{ kg}/(\text{kg}_{\text{Schüttung}} \times \text{h})$  begrenzt wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch inaktive, inerte Verdünnungsmaterial in Form von Formkörpern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tabletten bzw. Stränge mit einem

Durchmesser von im Mittel 2 bis 8 mm, einer Höhe von im Mittel 2 bis 16 mm, wobei die Höhe das 0,5 bis 4-fache des Durchmessers beträgt, Ringen bzw. Hohlsträngen mit einem Außendurchmesser und einer Höhe von im Mittel 6 bis 20 mm, wobei die Höhe das 0,5 bis 4-fache des Durchmessers und die Wandstärke das 0,1 bis 0,25-fache des Durchmessers beträgt, und Kugeln mit einem Durchmesser von im Mittel 1 bis 5 mm, enthalten ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Leerraumanteil der Schüttung mindestens 30% beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der dehydrieraktive Katalysator ein oder mehrere Elemente der VIII. Nebengruppe, ein oder mehrere Elemente der I. und/oder II. Hauptgruppe, ein oder mehrere Elemente der III. Nebengruppe einschließlich der Lanthaniden und Actiniden und ein oder mehrere Elemente der III. und/oder IV. Hauptgruppe auf einem oxidischen Träger enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Propan dehydriert wird.